Ueber

die elektrochemische Darstellung der hydroschwefligen Säure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Grossherzoglich Hessischen Ludwigs-Universität zu Giessen

vorgelegt von

KURT BECKER

aus Wiesbaden.

Giessen 1903

v. Münchow'sche Hof- und Univ.-Druckerei (O. Kindt).

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538118_0046

Ueber

die elektrochemische Darstellung der hydroschwefligen Säure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Grossherzoglich Hessischen Ludwigs-Universität zu Giessen

vorgelegt von

KURT BECKER
aus Wiesbaden.

Giessen 1903
v. Münchow'sche Hof- und Univ.-Druckerei (O. Kindt).

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät
in Giessen.
Referent: Professor Dr. K. Elbs.

I. Formel und rein chemische Darstellung.

In den meisten — auch neueren — chemischen Hand- und Lehrbüchern stehen nur unzulängliche Angaben über die hydroschweflige Säure. Selbst eine bestimmte Formel findet man nicht angegeben; es wird vielmehr zwei Formeln gleicher Wert beigelegt, nämlich der von Schützenberger[1]) aufgestellten:

$$NaHSO_2$$

und der von Bernthsen:

$$Na_2S_2O_4.$$

In der neuesten Zeit ist es letzterem gelungen, seine Formel als unwiderleglich festzustellen und zwar durch die Darstellung des krystallisierten Salzes[2]):

$$Na_2S_2O_4 + 2H_2O.$$

Um eine Lösung von hydroschwefliger Säure zu erhalten, lässt man Zinkstaub auf Natriumbisulfit einwirken; hierbei entsteht eine bedeutende Wärmeentwicklung, die durch Kühlen gedämpft werden muss. Dabei entgeht ein wesentlicher Bruchteil der angewandten schwefligen Säure der Reduktion dadurch, dass neutrales Natrium- und Zinksulfit gebildet werden. Dieser Teil beträgt fast die Hälfte.

Man hat mehrfache Versuche angestellt, die Ausbeute an Hydrosulfit durch Zusatz von Säuren zu verbessern.

---

[1]) Anal. 108 u. 111.

[2]) Ber. 33; 126.

Man nahm z. B. Salzsäure, Essigsäure, Schwefelsäure, hatte aber nur teilweisen Erfolg, da dieselben eine Ausscheidung von Schwefel bewirken.

Bernthsen dagegen verwandte freie schweflige Säure, indem er zu dem Gemisch von Zinkstaub und Natriumbisulfit noch ungefähr die Hälfte der im Natriumbisulfit enthaltenen schwefligen Säure zusetzte. Den Reaktionsverlauf stellt er schematisch durch die Gleichung dar:

$$2\,NaHSO_3 + SO_2 + Zn = (Na_2S_2O_4 + ZnSO_3) + H_2O$$

wobei sich die beiden Metalle auf die beiden Säuren verteilen. — Versetzt man dieses Gemisch mit der hinreichenden Menge Kalkmilch, so gehen Zn, Ca und die schweflige Säure in den Niederschlag; die Lösung enthält nunmehr das gesamte Natrium und alle gebildete hydroschweflige Säure in Form von Natriumhydrosulfit. — Werden diese oder überhaupt nicht zu verdünnte Lösungen von Natriumhydrosulfit mit NaCl versetzt, so scheidet sich ersteres Salz in fester Form ab.

II. Eigenschaften und Titration.

Über die allgemeinen Eigenschaften der hydroschwefligen Säure bezw. ihrer Salze sei folgendes erwähnt: Sie besitzt eine äusserst stark reduzierende Wirkung; diese kann in Summa zwar nicht grösser sein als die des Zinks, das man zur Herstellung verwendet; doch unterscheidet sie sich durch die Geschwindigkeit des Vorganges. So wird gasförmiger Sauerstoff fast augenblicklich von der Lösung aufgenommen. — Ferner wirkt sie reduzierend auf viele Metalloxyde, wie z. B. auf Kupferoxyd. — Weiterhin entfärbt sie Indigo unter Bildung von Indigoweiss. Auf dieser Eigenschaft beruht vorzugsweise ihre umfangreiche Anwendung in der Industrie zur Küpenbildung.

Wegen der bedeutenden Aufnahmefähigkeit von Sauer-

stoff hat man mit der hydroschwefligen Säure und ihren Salzen ungemein vorsichtig zu verfahren. — Danach ist es unbedingt nötig, das dei ihrer Darstellung verwendete Wasser auszukochen und über Kohlensäure-Atmosphäre erkalten zu lassen bezw. aufzubewahren. Ferner darf Hydrosulfit weder an der Luft stehen bleiben noch überhaupt ohne Luftabschluss dargestellt werden; ebenso ist bei der Titration auf vollständigen Luftabschluss zu achten. — Selbst eine Lösung, die unter gutem Verschluss steht, aber schweflige Säure enthält, verliert mit der Zeit ihren Reduktionswert. Etwas beständiger dagegen erscheint sie, wenn man die schweflige Säure durch CaO möglichst entfernt hat, wenn also eine alkalische Lösung vorliegt. Für die freiwillige Umwandlung des Hydrosulfits giebt Bernthsen[1]) die Gleichung an:

$$2\,Na_2S_2O_4 = \underset{\text{Na-Thiosulfat}}{Na_2S_2O_4} + \underset{\text{dischweflige Säure}}{Na_2S_2O_5}$$

Auch ist Erwärmen der sauren Lösung zu vermeiden; in alkalischer Lösung kann aber ruhig auf 70°—80° erwärmt werden. Dieser Versuch ist von mir mehrmals in verschiedener Konzentration vorgenommen worden; es ergab sich dabei kein Verlust an Reduktionswert. Natürlich durfte die Erwärmung nur unter Abschluss der Luft, also unter Anwendung geeigneter Vorrichtungen — wegen der Ausdehnung bezw. Zusammenziehung beim Erkalten — vorgenommen werden.

Das Umgiessen erfolgte stets in einem mit CO_2 gefüllten Gefäss. Den Umständen angemessen kam auch Leuchtgas zur Anwendung. Dieses musste aber vorher von Sauerstoff befreit werden durch Passierenlassen eines Turmes, gefüllt mit von Eisensulfat getränkten Bimsteinstücken, die vor Gebrauch mit einer konzentrierten Natronlauge-Lösung überspült waren.

---

[1]) Anal. 108 S. 161.

Zwecks Nitrierens bediente man sich anfänglich des Indigos. Doch ist ein von Bernthsen ausgearbeitetes Verfahren wegen seiner Genauigkeit vorzuziehen[1]).

Dasselbe beruht auf der Anwendung von ammoniakalischem Kupfersulfat und Indigo als Indikator. Die Kupferlösung stellt man auf folgende Weise her:

Man zerkleinert Krystalle von chemisch reinem $CuSO_4 + 5H_2O$ und befreit sie durch Pressen zwischen Filtrierpapier möglichst rasch von anhaftendem hygroskopischem Wasser. Davon löst man z. B. 4,469 gr in ca. 100 ccm ausgekochten Wassers auf. Man fügt darauf wässriges Ammoniak im Überfluss zu und verdünnt die dadurch erhaltene tiefblaue Lösung mit ausgekochtem destilliertem Wasser zu 1 Lt. Je 10 ccm dieser Lösung geben bei der Reduktion des Kupferoxydhydrats zu Kupferoxydulhydrat 0,0014336 gr Sauerstoff ab.

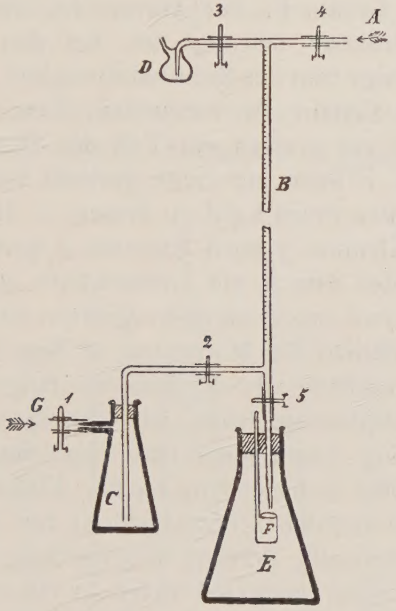
Die als Indikator benutzte Indigolösung stellt man aus indigosulfonsaurem Natrium durch Auskochen mit Wasser und Filtrieren her. Die Konzentration wählt man so, dass die Lösung nicht zu intensiv blau erscheint.

Indigo ist als Indikator aus dem Grunde notwendig, weil der Übergang aus dem blauen ammoniakalischen Kupfersulfat in die farblose Oxydulverbindung keine scharfe Grenze erkennen lässt, indem die Flüssigkeit bei der Reduktion allmählich heller wird. Indigo dagegen bewirkt den bekannten scharfen Farbenumschlag. Ein ausführliches Beispiel ist unten angegeben.

---

[1]) Ber. 13; 2281.

III. Der zur Titration benutzte Apparat und sein Gebrauch.



Die Burette B dient zur Aufnahme der zu titrierenden Hydrosulfitlösung. Die in ihr vorhandene Luft kann durch einen CO_2-Strom, der bei A unter Öffnen der Klemme 4 eintritt, entfernt werden. Alsdann bringt man die Lösung aus dem Gefäss C, das natürlich auch nur CO_2-Atmosphäre enthält, mittelst Kohlensäure unter Druck (von G aus) in die Burette. Dabei müssen die Klemmen 1, 2 und 3 geöffnet sein. Die durch die eintretende Flüssigkeit zu verdrängende Luft hat bei D Gelegenheit zu entweichen. D stellt eine kleine Spritzflasche vor, die mit einer indifferenten Flüssigkeit, z. B. ausgekochtem Wasser, gefüllt ist. Hat man die Burette beschickt, so schliesst man die Hähne und stellt gleichzeitig den Koh-

lensäure-Strom ab. — In die Vorlegeflasche E, die man mit einem indifferenten Gase gefüllt hat, giebt man eine bestimmte Menge der ammoniakalischen Kupfer-Lösung. — Das kleine Gefäss F, das vermittelst eines Stieles in dem Korken drehbar befestigt ist, hat den Zweck, vor der Titration einige ccm der Burettenflüssigkeit aufzunehmen, um somit die Gefahr zu vermeiden, dass sich von der einen Titration zur andern ein Teil des Hydrosulfits umgesetzt hat. — F kann zur Seite gedreht werden, um der Burettenflüssigkeit freien Lauf zu lassen. — Beim Titrieren muss ausser Klemme 5 noch Klemme 4 geöffnet werden, um einen leichten Druck mit Kohlensäure auszuüben.

Bernthsen macht an oben zitierten Stellen folgende Angaben hinsichtlich des Momentes, in dem die vorgelegte Kupferlösung entfärbt ist: Er lässt so lange aus der Bürette Hydrosulfitlösung nicht zu schnell einfliessen, bis die Kupferlösung kaum mehr blau erscheint. Dann setzt er einige Tropfen Indigolösung hinzu. Dadurch färbt sich die Flüssigkeit wieder schmutzigblau; bei weiterem Zusatz von Hydrosulfit schlägt die Färbung plötzlich und scharf durch einen einzigen Tropfen in ein reines Hellgelb um, indem Indigoweiss entsteht. Eine Trübung oder Abscheidung tritt nicht ein, vorausgesetzt, dass man die Hydrosulfitlösung nicht zu konzentriert anwendet, da sich sonst bereits vor Vollendung der Entfärbung reduziertes Cu ausscheidet.

Den Oxydationsvorgang hinsichtlich des Hydrosulfits stellt Bernthsen[1]) dar:

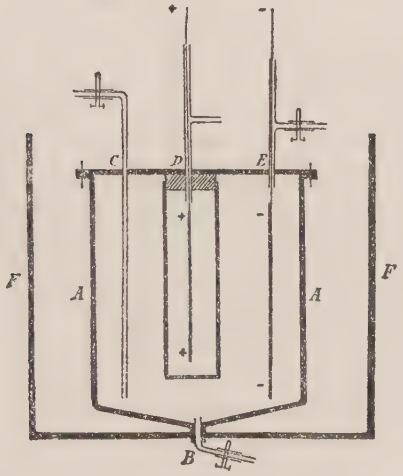
$$Na_2S_2O_4 + O = Na_2S_2O_5.$$

Bei diesem Verfahren ist Vorbedingung, dass man durch Kalkmilch entsprechender Konzentration die schweflige Säure möglichst entfernt hat, dass also eine alkalische Lösung vorliegt. — Zwar wirken, wie Bernthsen mit-

[1]) Ber. 33, S. 130.

teilt, thioschwefelsaure und schwefligsaure Salze auch reduzierend auf ammoniakalische Kupferlösung ein. Doch geschieht die Reduktion durch dieselben verschwindend langsam, namentlich bei Gegenwart von Hydrosulfit.

IV. Der zur elektrolytischen Darstellung des Hydrosulfits benutzte Apparat.



Wegen der leichten Oxydationsfähigkeit des Hydrosulfits war es bei der Darstellung Vorbedingung, für Abschluss der Luft zu sorgen. Dies geschah in möglichst vollkommener Weise durch folgenden Apparat. — Ein Gefäss A, das ca. $^1/_2$ L. fasste, konnte oben durch eine Platte vermittelst Schrauben luftdicht abgeschlossen werden. Unten hatte es einen Abfluss (B). Die Verschlussplatte war mit drei Öffnungen (C, D, E) durchbohrt. Die Öffnung C diente vermittelst eines bis auf den Boden des Gefässes gehenden Rohres zum Gaseinleiten. — Durch D war ein T-Rohr gesteckt, das einerseits die Drahtleitung

zur Anode führte, andererseits die sich entwickelnden Gase aus dem Anodenraum entfernte. An dem durch die Platte nach innen ragenden Ende trug es einen Gummistopfen, der eine Tonzelle festklemmte. — Öffnung E führte ebenfalls ein T-Rohr zu, das als Zuleitung für den Kathodendraht diente und die entweichenden Gase ableitete. An dieser Stelle lag eine kleine Spritzflasche vor, gefüllt mit Bisulfitlösung. Dieselbe konnte durch eine Klemmschraube abgeschlossen werden, für den Fall, dass keine Gaseinleitung bezw. -Entwicklung stattfand. Die Röhren C, D, E waren mittelst Siegellack festgekittet.

Das ganze Gefäss A war in einen Behälter F gestellt, der zur Kühlung diente. Bei B. konnte durch denselben das Ableitungsrohr austreten.

Zur Beschickung des Apparates A wurde zunächst die Luft durch B mit Kohlensäure verdrängt, alsdann Bisulfitlösung in der gewünschten Menge eingefüllt. Hierauf wurde die Verschlussplatte samt Tonzelle und Elektroden aufgesetzt unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure durch C. War die Platte befestigt, so konnte der Kohlensäurestrom abgestellt und die Röhre durch eine Klemmschraube abgeschlossen werden.

V. Theoretische Betrachtungen.

Bei der Reduktion der Natrium-Bisulfitlösung kann man folgende Umsetzungen erwarten:

I. $2\,NaHSO_4 + 2H = Na_2S_2O_4 + 2H_2O$

II. $2\,NaHSO_3 + 4H = Na_2S_2O_3 + 3H_2O.$

Ferner kann der naszierende Wasserstoff auf schon gebildetes Hydrosulfit einwirken:

III. $Na_2S_2O_4 + 2H = Na_2S_2O_3 + H_2O.$

Weiterhin steht zu erwarten, dass die Reduktion bis zur Schwefelabscheidung geht. Dieselbe kann direkt

(primär) erfolgen oder sekundär, indem bis jetzt nicht bekannte Verbindungen entstehen, die noch leichter als die Thioschwefelsäure Schwefel ausscheiden.

Eine Bildung von Schwefelwasserstoff lässt sich ohne weiteres nicht voraussehen; sie ist auch wegen der thermochemischen Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs nicht zu erwarten. Denn Schwefelwasserstoff ist eine nur schwach exothermische Verbindung. — Bei der Vereinigung von gasförmigem Wasserstoff mit amorphem Schwefel zu Schwefelwasserstoff würden sich 4,7 Kal. entwickeln; weiter beträgt die Lösungswärme des gasförmigen Schwefelwasserstoffs in viel Wasser + 4,6 Kal., so dass seine Bildungswärme im ganzen 9,3 Kal. beträgt. — Vergleiche man nun diese Bildungswärme mit derjenigen anderer Schwefelverbindungen, z. B. des SO_2 aus amorphem Schwefel. — Bei dieser Bildung werden 71,1 Kal. frei; dazu kommen noch 7,7 Kal., die sich bei der Lösung von SO_2 in viel Wasser entwickeln; somit wäre die Gesamtwärme 78,8 Kal. Diesen thermischen Daten entsprechend, ist schweflige Säure eine sehr beständige Verbindung. Zwischen ihr und dem Schwefelwasserstoff liegt der Schwefel. Wenn es nun also gelingen sollte, schweflige Säure mit ihren 78,8 Kal. zu Schwefel zu reduzieren, so scheint eine Bildung von Schwefelwasserstoff mit 9,3 Kal. sehr unwahrscheinlich. In dieser Beziehung ist demnach ein Verlust an reduzierenden Wasserstoff-Atomen nicht zu befürchten.

Dagegen sind Gl. I, II, III ungefähr in gleicher Weise möglich. Zwar wird zunächst I in Kraft treten; dann aber auch II und zwar je nach der Dichtigkeit, mit der Natriumbisulfit-Moleküle mit Wasserstoff in Berührung kommen; der Vorgang, den Gleichung III ausdrückt, wird umsomehr stattfinden, als sich Hydrosulfit gebildet hat.

Ein anschauliches Bild von den durch die drei Gleichungen ausgedrückten Vorgängen gibt das Gesetz

der Massenwirkung. Zwar bleibt nicht ausgeschlossen, dass noch viel mehr und vielleicht auch teilweise andere Vorgänge stattfinden, als durch obige Gleichungen angegeben werden; doch werden durch sie wohl immerhin die Hauptvorgänge gekennzeichnet.

Der Wert der Gleichungen besteht namentlich darin, dass man sie vergleichsweise neben einander betrachtet.

Nehmen wir die Umformung hinsichtlich des Massenwirkungsgesetzes vor:

$$\text{Ia)} \quad \frac{Na_2S_2O_4}{(NaHSO_3)^2} = \frac{2H}{K.(H_2O)^2}$$

$$\text{IIa)} \quad \frac{Na_2S_2O_3}{(NaHSO_3)^2} = \frac{4H}{K.(H_2O)^3}$$

$$\text{IIIa)} \quad \frac{Na_2S_2O_3}{(Na_2S_2O_4)^2} = \frac{2H}{K.H_2O}$$

Die Konstante K. enthält verschiedene Grössen: Temperatur, Zeit usw.

Aus der Gleichung Ia) ersehen wir, dass man umsomehr Hydrosulfit erhält, je mehr Wasserstoff verfügbar, d. h. je mehr Wasserstoff-Jonen zur Entladung kommen. Darum scheint es, dass mit der Grösse der Stromkonzentration — im Verhältnis zur Flüssigkeitsmenge — die Ausbeute sich verbessert. Weiterhin ist günstig eine möglichst geringe Menge Wasser, da die Bildung von Hydrosulfit sich mit dem Quadrat der Wassermenge verschlechtert, d. h. also, dass man auf möglichst hohe Konzentration der Lösung sehen muss. Hinsichtlich der Konstanten K lässt sich folgendes sagen: Sie muss möglichst klein sein und zwar erstens hinsichtlich der Zeit, da die Ausbeute sich mit der Länge der Operation verschlechtert; hinsichtlich der Temperatur kommen Erwägungen in Betracht, die später erörtert werden.

Gleichung IIa) zeigt, dass die Bildung der Thioschwefelsäure mit wachsender Wasserstoffmenge zunimmt;

es wird demnach, um ihr Entstehen zu verhindern, der Grösse der Kathode eine Grenze gezogen. Andererseits erhält man um so weniger Thioschwefelsäure, je weniger Wasser vorhanden, je verdünnter die Lösung ist. — Hiermit ist also auch der Höhe der Konzentration ein Ziel gesteckt.

Gleichung IIIa) lässt erkennen, dass man umsomehr Thioschwefelsäure erhält, je weniger Wasser vorhanden. Sie weist also neben IIa) darauf hin, dass eine gewisse Konzentration der Lösung nicht überschritten werden soll.

VI. Praktische Anwendung der theoretischen Erwägungen.

Auf Grund der theoretischen Erwägungen wurden folgende Versuchsanordnungen gewählt.

Erstens hohe Konzentration der Bisulfitlösung; zweitens eine grosse Kathode.

In Rücksicht auf die Temperatur war folgende Überlegung massgebend: Wenn Hydrosulfit aus Bisulfitlösung mit Zinkstaub dargestellt wird, so entwickelt sich eine ziemliche Wärmemenge; die Temperatur steigt je nach den Umständen auf ca. 60—70°. Diese Temperaturerhöhung muss möglichst unterdrückt werden, da in der Wärme die hydroschweflige Säure nicht sehr beständig, wie ja überhaupt eine Erwärmung von $NaHSO_3$ und vor allem von Thiosulfat — das sich stets mitbildet — wegen der bekannten Zersetzlichkeit zu vermeiden ist.

Diese bedeutende Temperaturzunahme bei der Entstehung des Hydrosulfits aus dem Bisulfit steht im Zusammenhang mit seiner hohen positiven Wärmetönung. Denn umgekehrt wurde bei der Oxydation des Hydrosulfits durch eingeleitete Luft eine bedeutende Abkühlung wahrgenommen. Es ist also um so günstiger, je mehr

man bei der Darstellung für Kühlung sorgt. Das trifft also — um bei dieser Gelegenheit auf die Konstante K hinzuweisen — mit der Bedingung in der Formel zusammen, dass mit kleinem K eine erhöhte Ausbeute der Reduktionswirkung des Stromes zu erwarten ist. Darum wurde stets unter Wasserkühlung gearbeitet. Unterblieb dieselbe, so trat bald eine bedeutende Erwärmung ein, die bis auf 50 und 60 Grad stieg.

Es wurden die verschiedensten Metalle als Kathoden verwendet. Zunächst ein Nickeldrahtnetz. Dieses wurde aus dem Grunde gewählt, weil es sich bei elektrochemischen Reduktionen im allgemeinen als vorteilhaft erwiesen hat. Dass sich Nickel lösen würde, schien deshalb nicht zu erwarten, weil es als Kathode diente. In verdünnter Lösung (ca. 16% Bisulfit) blieb das Nickel auch tatsächlich ungelöst; in höherer Konzentration, wie sie bei der Ausbeute-Bestimmung zur Verwendung kam, löste es sich; somit war es praktisch nicht zu benutzen.

Alsdann wurde eine Bleiplatte gewählt. Dieselbe war mit zahlreichen Löchern durchbohrt, um der Flüssigkeit Gelegenheit zur Ausgleichung der Konzentration zu geben. Eine solche Bleiplatte hat die Unannehmlichkeit, dass sie wenig handlich ist, teils durch ihr Gewicht in Rücksicht auf die Konstruktion des Apparates, teils ist sie weniger angenehm, weil sie den Reduktionsvorgang der Beobachtung entzieht, wenigstens im Gegensatz zu einem Netze. Diese Umstände wären aber weniger in Betracht gekommen, wenn nicht während der Elektrolyse sich eine Schicht Sulfit auf der Oberfläche gebildet hätte; hierdurch wurde der Widerstand bedeutend erhöht, und zwar nach einiger Zeit derartig, dass man sich genötigt sah, die Spannung zu vergrössern.

Schliesslich wurde die Blei-Kathode durch ein durchlöchertes Aluminium-Blech ersetzt und mit demselben verschiedene Stromausbeuten bestimmt. Dieselben stimmten

mit denjenigen bei Verwendung eines Platinnetzes — das nur $^1/_3$ so gross war, nämlich 80 qcm — ziemlich überein, so dass schliesslich durchweg dieses Platin-Netz zur Untersuchung der Stromausbeuten gebraucht wurde. Dasselbe hatte den Vorteil, den Vorgang der Reduktion nicht zu verdecken. Der Nachteil dagegen, dass sein Potentialsprung gegen die Lösung viel geringer wie derjenige des Bleies oder Aluminiums ist, kann unter vorliegenden Verhältnissen nicht merklich in die Wagschale fallen.

Hinsichtlich der Trennung der Elektrodenräume ist es von vornherein einleuchtend, dass die Ausbeutebedingungen besser sein müssen, als wenn ohne Diaphragma gearbeitet wird. Denn an der Anode, wo sich unter anderen schweflig-saure Jonen sowie Sauerstoff entladen, würde die gebildete hydroschweflige Säure wieder oxydiert werden, wenn sie in ihre Nähe kommt. Dadurch läge also ein ziemlicher Verlust schon in der Art der Versuchsanordnung begründet.

Bei dieser Gelegenheit muss auf eine Arbeit über die Bildung des Natriumhydrosulfits durch Elektrolyse hingewiesen werden, die die belgische Zeitschrift „Recueil des Travaux Chimiques" 1895, Heft 2, brachte. Der Verfasser hat ohne Diaphragma gearbeitet. Die auf diese Weise erhaltene höchste Ausbeute war bei Anwendung von 1,5 A. nach 30 Minuten: 41 % und fiel dann rapide herunter und zwar bis zu 6 % nach 90 Min.

Wegen der in dieser Arbeit veröffentlichten Daten schien es also unbedingt geboten, ein Diaphragma zu verwenden, obgleich der belgische Autor betont, dass auf diese Weise Schwierigkeiten entständen, „qui ne sont pas facilement vaincues".

Die Hauptschwierigkeit beim Gebrauch einer Tonzelle liegt wesentlich in dem Widerstand, den sie dem elektrischen Strom bietet. — Dieser Umstand ist allerdings um so bedenklicher, je mehr — wie es beim Hydro-

sulfit besonders der Fall ist — die Entstehung der Jouleschen Wärme vermieden werden soll. — Wenn man aber eine Tonzelle verwendet, die ca. eine Woche lang gut mit Bisulfitlösung getränkt wurde, so ist ihre Stromleitung nicht schlecht, namentlich nach langer Benutzung. Bei einer Stromstärke von 2 Amp. wären aber immerhin noch 6 V. nötig; in der ersten Zeit des Gebrauchs sogar 8 V.

Die Anodenkammer wurde in der ersten Zeit mit Sodalösung gefüllt, um der Flüssigkeit im Kathodenraum Na-Jonen zuzuführen und um andererseits die Gasentwicklung durch Verdrängen der CO_2 beobachten zu können. Da diese Vorgänge aber weniger Interesse hatten, wurde Soda durch Na_2SO_4 und schliesslich einfach durch Schwefelsäure ersetzt.

VII. Allgemeine Beobachtungen.

Sobald der elektrische Strom in eine Lösung von Bisulfit geleitet wird, treten an der Kathode rot-braune Schlieren auf, die sich langsam senken. Diese Erscheinung tritt ein, gleichgültig ob man in sehr verdünnter, z. B. 5 %iger Lösung oder konzentrierter arbeitet. Nach einiger Zeit, länger oder kürzer, je nach dem Gehalt an Bisulfit, verschwanden die Schlieren und es trat eine gelbe Färbung auf. Auf dem Boden hielt sich die rote Schicht etwas länger, jedoch verschwand sie bald beim Schütteln. Setzte man die Elektrolyse fort, so trat schliesslich eine Trübung ein durch eine milchig weisse Schicht, die sich vergrösserte, teils auf der Oberfläche schwamm, teils sich zusammenballte und zu Boden senkte. Die Abscheidung war Schwefel. Wurde während der Elektrolyse aber vor der Schwefel-Abscheidung der Strom zeitweilig unterbrochen und dann wieder eingeleitet, so schieden sich

einige Minuten lang wieder rote Schlieren ab, verschwanden aber schnell.

Hinsichtlich dieser Schlieren ist Bernthsen der Ansicht, dass sie die freie hydroschweflige Säure vorstellen, denn bei rein chemischer Darstellung der hydroschwefligsauren Salze treten dieselben ebenfalls auf, um später zu verschwinden. Es konnte immerhin nicht ausgeschlossen sein, dass die Färbung durch Schwefel hervorgerufen wurde, der sich gleich beim Stromeinleiten ausschied und in der Flüssigkeit löste.

Diesbezüglich wurden Versuche angestellt. Der Boden eines Becherglases war mit frisch destilliertem CS_2 bedeckt. Darüber eine Lösung Bisulfit geschichtet und, um den Abschluss der Luft zu ermöglichen, mit Benzol oder Paraffinöl bedeckt. Eine Tonzelle trennte die Elektroden. Durch diese Anordnung war man in der Lage, die Flüssigkeit durch Umrühren genügend mit dem CS_2 in Berührung zu bringen, um eventuell sich abscheidenden Schwefel zu lösen. Die Flüssigkeit, die auf 50 ccm 17 gr Bisulfit enthielt (also 34 %), konnte lange elektrolysiert werden — 1 bis 1,5 A.-St. —, ohne dass der CS_2 nach Verdunstung eine Spur Schwefel hinterliess. Erst nach 2 A.-St. untersuchter CS_2 enthielt geringe Mengen Schwefel; diese Mengen waren um so grösser, je länger die Elektrolyse stattgefunden hatte. Auf jeden Fall sieht man aber, dass die Rotfärbung der Flüssigkeit nicht auf abgeschiedenem Schwefel beruht, sondern höchst wahrscheinlich die freie hydroschweflige Säure sein wird. Wegen der Grösse ihres Moleküls, im Vergleich zum $NaHSO_3$, kann man sich vorstellen, dass sie zu Boden sinken wird.

Hinsichtlich der Schwefelabscheidung ist Folgendes zu sagen: Hatte man ca. 250 ccm (34 %) einer Bisulfitlösung, so trat nach ungefähr 13 A.-St. eine leichte schichtweise Trübung von Schwefel ein, die auf der Oberfläche schwamm. Dieselbe verstärkte sich mehr und mehr. Liess

man die Flüssigkeit eine Zeit lang stehn, z. B. über Nacht, so war der Schwefel verschwunden, sobald aber wieder Strom eingeleitet wurde, trat er wieder auf. Nach 15 A.-St. war die Schicht schon mehrere cm hoch. Dieses dauerte fort, bis die ganze Flüssigkeit durchsetzt war und auf dem Boden sowie an der Kathode grössere Mengen sich befanden. In der oben angegebenen Flüssigkeitsmenge trat diese Erscheinung regelmässig ein. Voraussetzung war aber dabei, dass unter Abschluss der Luft gearbeitet wurde. Geschah dieses nicht, wenn z. B. in einem offenen Becherglas die Reduktion stattfand, so war nach dieser Zeit noch keine Schwefelbildung eingetreten. Diese Tatsache erklärt sich einfach damit, dass der Sauerstoff der Luft fortwährend einen Teil der zu reduzierenden Hydrosulfit-Lösung wieder oxydiert.

Elektrolysiert man die angegebene Bisulfitlösung unter beständigem Einleiten von schwefliger Säure, so durfte erwartet werden, dass die Schwefelbildung später eintrat. Dieses war der Fall. Erst gegen 22 A.-St. trat eine Trübung ein, gegen 23—24 A.-St. eine Schwefel-Abscheidung, die dann schnell zunahm. Diese bei weitem später eintretende Ausscheidung erklärt sich mit der Eigenschaft des Bisulfits, Schwefel zu lösen unter Bildung von Thiosulfat. Denn durch das beständige Einleiten von SO_2 werden die schwefligsauren Jonen, die an die Anode wandern, immer wieder ersetzt.

VIII. Bestimmung der Stromausbeuten hinsichtlich der Stromdichten.

Es wurde festgestellt, dass die Grenze der beginnenden Wasserstoff-Entwicklung bei einem 80 qcm grossen Platinnetz 2 Amp. waren. Diese Grenze traf zu sowohl für das Nickel-Netz als auch für die andern Metalle.

Für die Elektrolyse kam eine Lösung von $NaHSO_3$

zur Verwendung, die dargestellt war aus Sodalösung (50 gr Soda auf 100 ccm Wasser). Diese Lösung war bei allen Versuchen 34 %ig — 35 %ig.

Die Ausbeute-Bestimmung gestaltete sich durch das oben angegebene Titrierverfahren recht umständlich. Es war unmöglich, während der Elektrolyse einen Teil der Lösung zwecks Titrieren herauszunehmen; denn das nötige Quantum musste aus dem Grunde ziemlich beträchtlich sein, da es als Titerflüssigkeit in der Bürette benutzt wurde. Und zweitens waren Fehler, die durch verschiedene Konzentrationsstärken in der Flüssigkeit veranlasst werden konnten, auf diese Weise am sichersten vermieden. Eine unterschiedliche Konzentration ist nämlich in bedeutendem Masse vorhanden, da die Schlieren sich herab senken. Umrühren ist wegen des verschlossen zu haltenden Gefässes und des komplizierten Apparates nicht gut möglich. Andererseits ist allzu langes Durchleiten eines Gases (z. B. SO_2) nicht vorteilhaft, da die Lösung dann unnötige Mengen schwefliger Säure aufnimmt, die nachher wieder neutralisiert werden müssen.

Wenn die Stromeinleitung in der gewünschten Anzahl A.-St. stattgefunden hatte, wurden nach kurzer Gaseinleitung 100 ccm der Flüssigkeit in einen Kolben abgelassen, der CaO nebst 200 ccm Wasser enthielt — vorher natürlich ausgekocht zur Entfernung des Luftsauerstoffs. Nach längerem Schütteln wurde von dem Niederschlag durch ein Faltenfilter abfiltriert und das klare Filtrat mittelst Kohlensäure in eine von der Luft abgeschlossene Bürette getrieben und dann zum Titrieren verwandt.

Wie oben erwähnt, gelingt das Titrieren genau nur in einer verdünnten Lösung, weil dann die Einwirkung des schwefligsauren Calciums und Thiosulfats auf die Kupferlösung abgeschwächt wird. Diese Verdünnung — auf 200 ccm Wasser 100 ccm der elektrolysierten Bisulfitlösung — ist hinreichend. Denn bei Verwendung von

Bisulfit, das kein Hydrosulfit enthielt und auf die angegegebene Weise durch Ca O gefällt wurde, hatten selbst 50 ccm, die zu 5 ccm Kupferlösung tropfenweise zugesetzt waren, nicht nur keinen entfärbenden Einfluss, sondern auch die als Indikator benutzte Indigolösung wurde nicht entfärbt. Erst nach Verlauf einiger Zeit machte sich die Wirkung der schwefligen Säure geltend, indem eine Gelbfärbung eintrat. Dagegen genügten von der elektrolysierten Flüssigkeit oft nur wenige ccm, um eine Entfärbung der Kupferlösung zu erwirken und durch den zugesetzten Tropfen Indigolösung die charakteristische Gelbfärbung zu erhalten.

Die benutzte Kupferlösung hatte möglichst gleichen Titer. Die bei den nächsten Versuchen verwendete enthielt 6,48 gr $CuSO_4 + 5H_2O$ auf 1 Liter. Gemäss der Angabe von Bernthsen entsprechen 4,992 gr Kupfersulfat: 1,74 gr $Na_2S_2O_4$

$$Na_2S_2O_4 + 2\,Cu(OH)_2 = Na_2S_2O_5 + 2\,CuOH + H_2O$$

Demnach entspricht bei meinem Titer:

1 ccm Kupferlösung — 0,00226 gr $Na_2S_2O_4$

Da 1 A.-St. 0,037325 gr Wasserstoff zu liefern vermag, so werden bei vollständiger Ausnutzung der Reduktion hinsichtlich Hydrosulfit in dieser Zeit 3,22 gr $Na_2S_2O_4$ gebildet.

Die Resultate werden am übersichtlichsten in einer Tabelle (I) sein. (Siehe Seite 21.)

Vergleicht man paarweise die Resultate, die sich bei den einzelnen A.-St. ergeben, so erscheinen dieselben teilweise ziemlich abweichend, so im höchsten Fall bis zu 4,4 %. Bedenkt man jedoch, dass die ganze Methode der Ausbeute-Bestimmung recht umständlich, dass gewisse Verluste und Ungenauigkeiten nicht zu vermeiden sind, so ist die Übereinstimmung immerhin derartig, um in befriedigender Weise einen Überblick zu gewähren.

Stromdichte 2,5 Ampère pro qdcm. **Tabelle I.**

Zahl der eingeleiteten A.-St.	Zahl der vorgelegten ccm der Cu-Lsg.	Die zum Entfärben gebrauchten ccm der verdünnten elektrolysierten Lösung	In 100 ccm der elektrolysierten Lösung waren an $Na_2S_2O_4$ in gr	In der ganzen in [ ] angegebenen Flüssigkeitsmenge waren an $Na_2S_2O_4$ in gr	Es sollten enthalten sein gr	Stromausbeute in %	Mittelwert der Parallelversuche
1	20	12,0	1,13	2,83 [250]	3,22	87,1 %	89 %
1	20	11,5	1,18	2,95 [250]		90,8 %	
2	20	6,8	1,99	4,98 [250]	6,44	76,9 %	75,2 %
2	20	7,1	1,91	4,78 [250]		73,5 %	
3	20	6,1	2,25	5,63 [250]	9,66	57,7 %	59,9 %
3	20	5,6	2,42	6,05 [250]		62,1 %	
5	20	5,1	2,71	6,77 [250]	16,10	41,6 %	39,8 %
5	20	5,4	2,51	6,28 [250]		38,6 %	
8	20	6,3	2,15	5,37 [250]	25,76	20,8 %	20,2 %
8	20	8,1	1,68	5,04 [300]		19,6 %	

Um ein Bild über die Zunahme der Lösung an Hydrosulfit zu gewinnen, diene folgende Tabelle. Dieselbe gibt in Prozenten das Verhältnis der eingeleiteten Strommenge zur erhaltenen Ausbeute.

A.-St.	Es soll an $Na_2S_2O_4$ in gr	Es sind an $Na_2S_2O_4$ in gr überhaupt vorhanden I	II	Mittel	Zunahme in den aufeinander folgenden Zeiträumen	
0—1	3,22	2,83	2,95	2,89	0—1	2,89
0—2	6,44	5,01	4,78	4,89	1—2	2,00
0—3	9,66	5,68	5,85	5,77	2—3	0,88
0—5	16,10	6,80	6,35	6,58	3—5	0,81
0—8	25,76	5,37	5,04	5,21	5—8	— 1,37

Die Temperatur war gleichmässig 20° Cels.

Man sieht also, dass innerhalb der ersten A.-St. die grösste Ausbeute erhalten wird. Dies stimmt mit dem aus Gl. I theoretisch gezogenen Schluss überein. Schon nach 2 A.-St. hat sie nachgelassen; nach 3 A.-St. betrug sie nur ca. den dritten Teil von derjenigen in der ersten A.-St. Und endlich in den 2 A.-St. (3—5) ist die Zunahme ungefähr grade so gross, wie in der dritten allein. Ich habe es für überflüssig gehalten, die Ausbeute nach 4 A.-St. zu bestimmen. Und zwar erstens wegen der Beobachtung der Aufhellung der Flüssigkeit nach 3 A.-St., da man die Abscheidung der roten Schlieren als Kriterium der Hydrosulfit-Bildung betrachten kann; ferner wegen der durchaus regelmässigen Abnahme der Ausbeute. — Weiterhin nach 8 A.-St. ist schon ein ziemlicher Verlust an Hydrosulfit eingetreten, eine Erscheinung, die man erwarten durfte. Die zweite Tabelle zeigt ferner, dass man am besten schon

gegen 3 A.-St. den Strom ausschaltet, auf jeden Fall aber nach 4 A.-St., da alsdann unverhältnismässig wenig Hydrosulfit gebildet wird. Hier liegt die Grenze, wo im wesentlichen nur noch Gl. II u. III in Kraft sind.

Die Anwesenheit von Thiosulfat wurde oft festgestellt; sowohl schon nach 1 A.-St. wie später. Es war dabei erforderlich, die Anwesenheit des Hydrosulfits auszuschliessen. Das geschah durch längeres Einleiten von Luft, wobei sich die gelbe Lösung zu einer klaren Flüssigkeit aufhellte. An der Intensität der Reaktionen und der Verdünnung, unter der sie vorgenommen, gewann man eine gewisse Einsicht über die wachsende Menge Thiosulfat.

Der Nachweis wurde auf verschiedene Weise geführt nach den Angaben von Fresenius.

1. Auf Zusatz von HCl bleibt die Flüssigkeit anfangs klar, bald aber scheidet sich S aus. — 2. $AgNO_3$ fällt einen weissen Niederschlag von thioschwefelsaurem Silber; derselbe ist im Überschuss des Thiosulfats löslich; nach kurzer Zeit wird derselbe unter Bildung von Ag_2S schwarz. Die Ausscheidung von Ag_2S geschah mitunter momentan. — 3. $FeCl_3$ färbt die Lösungen rot-violett; beim Stehen tritt sehr bald Entfärbung ein, indem sich $FeCl_2$ bildet. — 4. Auf Zusatz von NaOH und Al entsteht ein weisser Niederschlag.

Schwefelwasserstoff konnte in keinem Fall nachgewiesen werden, da kein Niederschlag mit $CdSO_4$ und Salzsäure entstand, eine Tatsache, die mit der theoretischen Überlegung übereinstimmt.

Um zu zeigen, dass kein Unterschied in der Ausbeute vorhanden ist, wenn man ein Aluminium-Blech von 2 qdcm oder das Platin-Netz — 80 qcm — nimmt, diene folgende Aufstellung in Tabelle II. (Siehe S. 24.)

Die Stromausbeuten bei einer geringeren Dichte konnten der Theorie nach nicht günstiger sein als die bei 2,5 A. pro qdcm. Trotzdem wurden eine Reihe Versuche

Als Kathode Aluminium-Blech. **Tabelle II.**

Zahl der eingeleiteten A.-St.	Zahl der vorgelegten ccm der Cu-Lsg.	Die zum Entfärben gebrauchten ccm der verdünnten elektrolysierten Lösung	In 100 ccm der elektrolysierten Lösung waren an $Na_2S_2N_4$ in gr	In der ganzen in [ ] angegebenen Flüssigkeitsmenge waren an $Na_2S_2O_4$ in gr	Es sollten enthalten sein gr	Stromausbeute in %	Mittelwert der Parallelversuche
3	20	5,5	2,42	5,95 [250]	9,66	61,0 %	60,1 %
3	20	6,8	1,92	5,76 [300]	9,66	59,1 %	
5	20	6,3	2,08	6,24 [300]	16,10	38,8 %	39,1 %
5	20	5,7	2,30	6,32 [275]	16,10	39,4 %	

Stromdichte 0,6 Ampère pro qdcm. **Tabelle III.**

Zahl der eingeleiteten A.-St.	Zahl der vorgelegten ccm der Cu-Lsg.	Die zum Entfärben gebrauchten ccm der verdünnten elektrolysierten Lösung	In 100 ccm der elektrolysierten Lösung waren an $Na_2S_2O_4$ in gr	In der ganzen in [ ] angegebenen Flüssigkeitsmenge waren an $Na_2S_2O_4$ in gr	Es sollten enthalten sein gr	Stromausbeute in %	Mittelwert der Parallelversuche
1	9,2	20	1,47	2,94 [200]	3,22	90,5 %	91,7 %
1	10,1	20	1,34	3,02 [225]		92,9 %	
2	10,2	20	1,33	3,33 [250]	6,44	51,2 %	52,9 %
2	9,5	20	1,42	3,55 [250]		54,6 %	
3	8,6	20	1,58	3,56 [225]	9,66	36,4 %	35,0 %
3	10,3	20	1,31	3,28 [250]		33,6 %	

angestellt und zwar mit 0,5 A. auf 80 qcm Platin-Netz. Die Kupferlösung war derart, dass 1 ccm derselben 0,00226 gr $Na_2S_2O_4$ entsprach. Am besten wird eine Tabelle die Vorgänge kennzeichnen. (Siehe S. 25.)

Die Zunahme der Lösung an Hydrosulfit von A.-St. zu A.-St. ergiebt sich:

A.-St.	Es soll vorhanden sein $Na_2S_2O_4$ in gr	Es sind vorhanden an $Na_2S_2O_4$ in gr. I	II	Mittel	Zunahme in den aufeinander folgenden Zeiträumen	
0—1	3,22	2,94	3,02	2,98	0—1	2,98
0—2	6,44	3,33	3,55	3,44	1—2	0,46
0—3	9,66	3,56	3,28	3,42	2—3	0,02

Eine mittlere Ausbeute von 91,7 % nach der ersten A.-St. war überraschend; dagegen hatte innerhalb der zweiten A.-St. nur eine geringe Bildung von Hydrosulfit stattgefunden. Das ist damit erklärlich, dass man teils eine Reduktion des Hydrosulfits annimmt, während andererseits wieder neues gebildet wird. Auffällig war auch, dass schon nach 2 A.-St. eine bedeutende Aufhellung der Flüssigkeit eintrat, was bei der Stromdichte von 2,5 Amp. pro qdcm erst gegen 3 A.-St. eintrat.

Da oft bei einer Stromdichte, die so hoch ist, dass Wasserstoff-Entwicklung eintritt, relativ günstige Resultate erhalten werden, so durfte ein Versuch unter derartigen Bedingungen nicht unterlassen werden. Zwar konnte eine Ausbeute innerhalb der ersten und zweiten A.-St. nicht besser gedacht werden als bei den bisherigen Untersuchungen; aber nach Einleitung einer grösseren Strommenge wie 5 oder 6 A.-St. war es nicht ausgeschlossen, gute Er-

gebnisse zu bekommen. Denn der entweichende Wasserstoff konnte eine gewisse Bewegung in die Flüssigkeit bringen, vermöge deren die gebildeten Hydrosulfit-Moleküle von der Kathode fortgetrieben wurden, so dass andere nicht reduzierte Teilchen Platz bekamen.

Folgende Tabelle (IV) giebt die Übersicht. (S. S. 28.)

Die Zunahme der Lösung an Hydrosulfit:

A.-St.	Es soll vorhanden sein $Na_2S_2O_4$ in gr	Es sind vorhanden an $Na_2S_2O_4$ in gr I	II	Mittel	Zunahme in den aufeinander folgenden Zeiträumen	
0—3	9,66	4,73	4,40	4,57	0—3	4,57
0—5	16,10	5,55	5,16	5,36	3—5	0,79
0—7	22,54	4,32		4,32	5—7	—1,04
0—11	35,42	3,99		3,99	7—11	—0,43

Die theoretische Überlegung unter Berücksichtigung der Gl. I., II, III ergiebt, wie erwähnt, dass eine allzo hohe Konzentration der Ausbeute an Hydrosulfit nicht vorteilhaft ist. Darum wurden einige Elektrolysen in einer Bisulfitlösung vorgenommen, die nur 25 % war. — Dieselben ergaben die Resultate in Tabelle V. (Siehe S. 29.)

Man sieht also, dass die mittleren Ausbeuten unter diesen Bedingungen etwas schlechter sind als bei der sonst angewandten Konzentration von 34 %.

Weiterhin wurde elektrolysiert unter Einleitung von schwefliger Säure. Hierdurch schien es möglich, eine gute Ausbeute deshalb zu erhalten, weil das gebildete Hydrosulfit von der Kathode weggespült und somit der weiteren Reduktion möglichst entzogen wurde. — Diese Annahme schien bestätigt zu werden durch die Tatsache, dass selbst nach 6 A.-St. und länger die ganze Flüssigkeit immer

Stromdichte 5 Ampère pro qdcm. **Tabelle IV.**

Zahl der eingeleiteten A.-St.	Zahl der vorgelegten ccm der Cu-Lsg.	Die zum Entfärben gebrauchten ccm der verdünnten elektrolysierten Lösung	In 100 ccm der elektrolysierten Lösung waren an $Na_2S_2O_4$ in gr	In der ganzen in [ ] angegebenen Flüssigkeitsmenge waren an $Na_2S_2O_4$ in gr	Es sollten enthalten sein gr	Stromausbeute in %	Mittelwert der Parallelversuche
3	20	10,8	1,26	4,73 [375]	9,66	48,5 %	46,8 %
3	20	6,8	2,00	4,4 [220]		45,1 %	
5	20	8,4	1,59	5,55 [350]	16,10	34,1 %	33,1 %
5	20	7,9	1,72	5,16 [300]		32,0 %	
7	20	10.2	1,35	4,32 [320]	22,54	19,0 %	19,0 %
11	20	12,6	1,13	3,99 [350]	35,42	11,2 %	11,2 %

Elektrolyse bei geringerer Konzentration (25 %) der Bisulfitlösung.

Tabelle V.

Zahl der eingeleiteten A.-St.	Zahl der vorgelegten ccm der Cu-Lsg.	Die zum Entfärben gebrauchten ccm der verdünnten elektrolysierten Lösung	In 100 ccm der elektrolysierten Lösung waren an $Na_2S_2O_4$ in gr	In der ganzen in [ ] angegebenen Flüssigkeitsmenge waren an $Na_2S_2O_4$ in gr	Es sollten enthalten sein gr	Stromausbeute in %	Mittelwert der Parallelversuche
3	20	7,2	1,82	5,46 [300]	9,66	54,8 %	56,9 %
3	20	6,8	1,92	5,76 [300]		59,0 %	
5	20	6,2	2,11	5,80 [275]	16,10	35,6 %	33,5 %
5	20	6,4	2,04	5,10 [250]		31,4 %	

gleichmässig rotbraun gefärbt war, was ohne schwefligsaure Einleitung schon nach 3 A.-St. nicht mehr der Fall war. — Die Untersuchung ergab aber überraschende Resultate (Tabelle VI). (Siehe S. 31.)

Diese Ergebnisse finden eine Parallele in den Angaben des erwähnten belgischen Autors; derselbe hat bei der Elektrolyse von Bisulfitlösung unter Gegenwart überschüssiger schwefliger Säure anfänglich, d. h. nach $^3/_4$ A.-St., gute Ausbeuten erhalten, die rapide abnahmen und zwar in bei weitem grösseren Masse als es ohne Gaseinleitung der Fall war. — Bei der Betrachtung der Bedingungsgleichungen war schon darauf hingewiesen worden, dass die Konzentration eine Grenze haben müsse, da sonst Thiosulfat mehr Gelegenheit zur Bildung gegeben würde. Wahrscheinlich ist mit der Einleitung von SO_2 diese Grenze überschritten.

IX. Versuche, die Salze der Erdalkalimetalle und des Magnesiums fest darzustellen.

Nachdem ein Überblick über die Stromausbeuten bei der Elektrolyse des Natriumbisulfits hinsichtlich der verschiedensten Bedingungen gewonnen worden war, erschien es von Interesse, feste Salze auf elektrochemischem Wege herzustellen. Die Möglichkeit lag nahe, weil Bernthsen und die Badischen Anilin- und Soda-Werke solche auf rein chemischem Wege schon erhalten hatten, allerdings unter Zuhülfenahme von Alkohol. — Darum wurde vorerst nur mit Alkohol gearbeitet. Derselbe musste natürlich stets von Sauerstoff befreit werden durch Kochen unter dem Rückflusskühler.

Die ersten Versuche bezogen sich auf die Erdalkalimetalle, über deren Darstellung als krystallisierte Salze auf elektrolytischem Wege während dieser Zeit ein Patent

Elektrolyse unter Einleitung von schwefliger Säure. **Tabelle VI.**

Zahl der eingeleiteten A.-St.	Zahl der vorgelegten ccm der Cu-Lsg.	Die zum Entfärben gebrauchten ccm der verdünnten elektrolysierten Lösung	In 100 ccm der elektrolysierten Lösung waren an $Na_2S_2O_4$ in gr	In der ganzen in [ ] angegebenen Flüssigkeitsmenge waren an $Na_2S_2O_4$ in gr	Es sollten enthalten sein gr	Stromausbeute in %	Mittelwert der Parallelversuche
4	20	8,4	1,56	4,68 [300]	12,88	36,3 %	33,8 %
4	20	9,8	1,34	4,02 [300]	12,88	31,2 %	
6	20	14,1	0,93	2,55 [275]	19,32	13,2 %	12,6 %
6	20	16,9	0,77	2,31 [300]	19,32	11,9 %	

herauskam. Ein günstiges Resultat zu erhalten erschien insofern allerdings von vornherein fraglich, als sich die sauren Sulfite der Erdalkali verschwindend wenig lösen, selbst in mit schwefliger Säure gesättigtem Wasser; etwas besser zwar in alkoholhaltigem Wasser, weil dieses mehr schweflige Säure aufzunehmen im Stande ist. — Nach verschiedenen Mischungsversuchen stellte sich heraus, dass folgendes Verhältnis hinsichtlich der Löslichkeit des Calciumsulfits das beste sei:

52 ccm Alkohol, 17 ccm Wasser; hierin befanden sich 0,59 gr $CaSO_3$. Letzteres war als $CaCO_3$ zugesetzt worden. Ausserdem enthielt die Lösung noch eine grosse Menge überschüssiger schwefliger Säure, nämlich in Summa ca. 20 %.

Statt des grossen oben beschriebenen Apparates wurde aber, um bequemer arbeiten zu können, ein hohes Standglas genommen, in dem eine Tonzelle Platz finden konnte.

Obige Mischung wurde der Elektrolyse unterworfen. Die Elektroden waren durch eine Tonzelle getrennt, gefüllt mit Schwefelsäure und suspendiertem Calciumsulfat. Anode sowie Kathode Platin; letztere Platin-Netz. Mit einer Stromdichte von 2,5 A. pro qdcm entstanden gleich bei Stromeinleitung die bekannten roten Schlieren und bald darauf nach ungefähr 10 A.-M. ein gut krystallisiertes Salz. Die Herausnahme des Salzes geschah mit der grössten Vorsicht in Kohlensäure-Atmosphäre mittelst Filtrieren, Abpressen und Trocknen im Vacuum-Exsikkator, dessen Luft vor Verwendung durch Kohlensäure verdrängt war. Die Menge des ausgeschiedenen Salzes war ziemlich gross, so dass die Vermutung nahe lag, dass es nicht zum grösseren Teil aus Hydrosulfit bestand. Eine Reihe von Analysen ergaben, dass es überhaupt kein Hydrosulfit enthielt. Mehrere Kontrollversuche bestätigten dieses Resultat.

Hierauf wurden ähnliche Versuche mit Magnesiumsalz angestellt. Dasselbe löst sich in grösseren Mengen

in verdünntem Alkohol. Die höchste erreichbare Konzentration war folgendes Verhältnis:

30 ccm Alkohol, 10 ccm Wasser. Diese enthielten 3,1 gr $MgSO_3$.

Wieder kam eine Tonzelle als Diaphragma, aber mit $MgSO_4$ gefüllt, zur Verwendung; ferner Platin-Elektroden; die Kathode ein Netz. Stromdichte 2,5 A. pro qdcm. Bei Stromeinleitung entstanden wieder die Schlieren; aber ein Salz wollte anfänglich nicht auskrystallisieren. Erst nach ca. 1 A.-St. krystallisierte allmählich eine weisse Masse aus. Auffällig war wiederum die grosse Menge des Salzes, die in keinem Verhältnis zu dem eingeleiteten Strome stand. — Die Untersuchung ergab die völlige Abwesenheit des Hydrosulfits.

Wenn die Verwendung von Alkohol schon kein günstiges Resultat ergab, so war ohne denselben kein besseres zu erwarten. Doch mussten Versuche angestellt werden wegen eines Patentes (D. R. P. No. 125207) von Dr. Frank in Charlottenburg (Zeitschrift für angewandte Chemie XIV. Jahrg. Heft 46 S. 1167 und Chemiker-Zeitung Jahrg. 1901 No. 89 S. 989). Derselbe gibt wörtlich an:

„Eine Calcium-Bisulfitlösung, welche 55 gr SO_2 pro L in der Form von $CaH_2S_2O_6$ enthielt, wurde 8 Stunden mit einem Strom von 2 Amp. elektrolysiert bei einer Spannung, welche von 2,6 Volt auf 3,2 Volt stieg. Es wurden von der angewandten SO_2 bei einer durchschnittlichen Stromausbeute von 63,3 % — 37,5 % in Hydrosulfit verwandelt."

Wenn also im L 55 gr SO_2 in der Form von $CaH_2S_2O_6$ nach Franks Angabe sein sollen, so heisst das, dass ein L Wasser 86,8 gr $CaH_2S_2O_6$ lösen kann. Das ist nicht der Fall, wie folgende Daten zeigen.

Es lösen 100 ccm 9 % SO_2-Lösung nur 0,553 $CaSO_3$, so dass also, wenn $CaSO_3$ in Lösung als saures Salz gegangen, noch überschüssige schweflige Säure vorhanden ist,

die aber nicht mehr im Stande ist, noch mehr $CaSO_3$ (unter Bildung eines sauren Salzes) zu lösen. Demnach kann 1 L schwefligsaure Lösung nur 9,3 gr $CaH_2S_2O_6$ gelöst enthalten. — Frank will aber die neunfache Menge im L gelöst haben.

Bedenkt man nun, wie dieses $CaSO_3$ bezw. das saure Salz in der grossen Flüssigkeitsmenge eines Liters verteilt sein musste, wie verhältnismässig wenig Gelegenheit also dem Salze gegeben war, mit der Kathode in Berührung zu kommen, so kann man nicht verstehn, wie eine mittlere Stromausbeute von 63,3 % herauskommen soll. — Noch dazu will Dr. Frank 8 Stunden einen Strom von 2 Amp. einleiten, also 16 A.-St., d. h. eine Strommenge, die im Stande wäre, $16 \cdot 3{,}1 = 49{,}6$ gr $Ca_2S_2O_4$ zu bilden. — Nimmt man nun statt der Flüssigkeitsmenge von 1 L die entsprechend grössere, so wird damit nichts gewonnen, da man alsdann mit Mengen zu tun hat, mit denen man unter Laboratoriumsverhältnissen wohl nicht arbeiten kann.

Hinsichtlich dieser Erwägungen unterblieb selbstverständlich eine Nachprüfung dieser Angaben bezüglich des Calciums. — Dagegen konnte mit Magnesium schon eher eine Untersuchung angestellt werden.

Von diesem Metall berichtet Dr. Frank (D. R. P. 125207), dass es sich (neben den Erdalkalimetallen) als Ausgangsprodukt für andere Hydrosulfite insofern vorzüglich eigne, als es mit sehr guten Ausbeuten auf elektrolytischem Wege darstellbar sei. Es habe nämlich die Eigenschaft, in Wasser „unlöslich“ bezw. „sehr schwer löslich“ zu sein.

Dieser Angabe, dass Magnesium unlösliche Hydrosulfite bilde, widersprechen verschiedene Patente der Badischen Anilin- und Soda-Facrik (D. R. P. 112483 und D. R. P. 125303). Dieselben geben ausdrücklich an, dass sie zur Darstellung von hydroschwefligsauren Salzen lösliche Salze, wie z. B. das Magnesiumsalz, verwenden.

Um diesen Widerspruch aufzuklären, wurden folgende Versuche gemacht.

Zunächst ohne Diaphragma. In 50 ccm Wasser befanden sich 16 gr $MgSO_3$, gelöst in überschüssiger schwefliger Säure. Dieses war die höchste zu erreichende Konzentration. Elektroden: Platin. Stromdichte 2,5 pro qdcm. Die Elektrolyse wurde durchgeführt sowohl unter gleichzeitigem Einleiten von schwefliger Säure wie auch ohne dieselbe und zwar bis zur Schwefel-Abscheidung, ohne irgend welche Salzausscheidung zu erhalten.

Alsdann wurde eine Tonzelle eingesetzt; dieselbe war längere Zeit mit $MgSO_4$ getränkt. Es fand keine Einleitung von SO_2 statt. Die übrigen Bedingungen waren dieselben wie oben angegeben. Der Anodenraum mit $MgSO_4$ gefüllt. — Nahm man z. B. 50 ccm Lösung, so konnte man nach 1 A.-St. eine beginnende Salzabscheidung beobachten; nach 2 bis 3 A.-St. waren schon grössere Salzmengen vorhanden. Dieselben hafteten namentlich fest an dem Pt.-Netz, so dass eine Widerstandserhöhung eintrat.

Das Salz hatte die von Dr. Frank angegebene Eigenschaft, in Wasser kaum löslich zu sein. Bei einer Vorprobe schien, wegen der kräftigen Reduktionsfähigkeit gegenüber Indigo, die Mitteilung in den Patenten bestätigt zu werden. — Um das Salz gelöst zu erhalten, genügte nur wenig SO_2-Lösung. — Bei einer genauen Titration ergab sich aber ein Resultat, was sich bei allen auf diese Weise hergestellten Salzen bestätigte: sie enthielten nämlich kein Hydrosulfit.

Hiermit scheint bewiesen, dass die Dr. Frank'sche Behauptung, das Mg-Hydrosulfit sei unlöslich, nicht den Tatsachen entspricht, ganz abgesehen von der erwähnten Angabe Bernthsen's, in der dasselbe als leicht löslich bezeichnet wird. — Die Reduktionsfähigkeit dieses in schwefliger Säure gelösten Salzes beruht auf seinem Gehalt an SO_2.

Der Umstand, dass es überhaupt auskrystallisiert, ist auf folgende Weise erklärlich: $MgSO_3$ löst sich wenig in Wasser, aber beträchtlich in schwefligsaurer Lösung. Bei der Elektrolyse mit Diaphragma werden die sauren Anionen an die Anode gebracht, so dass nach einer gewissen Zeit ein Mangel an SO_2 eintritt und $MgSO_3$ nicht weiter gelöst bleiben kann. Dagegen hält es sich gelöst, wenn man während der Elektrolyse SO_2 einleitet oder ohne Diaphragma arbeitet, da dann ja die Lösung ebenfalls schwefligsauer bleibt.

X. Versuche, ein festes Zinksalz darzustellen.

Hinsichtlich des Zinksalzes der hydroschwefligen Säure war man durch die Beschreibung der Darstellung des festen Natriumsalzes durch Bernthsen besser orientiert. Aus den Angaben lässt sich vermuten, dass Zinkhydrosulfit leicht löslich sein muss, selbst auf Zusatz von grossen Quantitäten Alkohol. Damit war aber nicht ausgeschlossen, dass bei einer möglichst hohen Konzentration und zwar einer solchen, wie sie rein chemisch dauernd kaum zu erhalten sein wird, eine Ausscheidung festen Salzes stattfinden könne. Diese hohe Konzentration während der Elektrolyse dauernd zu erhalten, wurde so erreicht:

Die Elektroden waren Zinkbleche; der Elektrolyt möglichst starkes Zink-Bisulfit, hergestellt aus 100 ccm Wasser und 10 gr $ZnCO_3$. Anoden- und Kathodenräume waren nicht getrennt. Um den Verlust an SO_2-Jonen zu ersetzen und die Elektroden möglichst zu lösen, wurde beständig SO_2 eingeleitet. Die Flüssigkeit wurde stundenlang bei einer Stromdichte von 2,5 Amp. pro qdcm elektrolysiert; dabei fiel eine Menge metallischen Zinks zu Boden; ein Teil haftete auf der Kathode. Von einem salzartigen Niederschlag war aber nicht die Rede. Dagegen befanden sich

an den Elektroden Salzkrusten. Namentlich an der Kathode bestanden sie aus gut ausgebildeten Krystallen. Dieselben hatten bedeutende Reduktionskraft gegenüber Indigo, aber bei der titrimetrischen Untersuchung ergab sich kein Gehalt an Hydrosulfit.

Unter Verwendung einer Thonzelle als Anodenkammer, ferner bei Anwendung von Platinblechen als Elektroden, sowie mit oder ohne Einleitung von SO_2 war das Resultat immer dasselbe.

Da es oft der Fall ist, dass Doppelsalze leichter krystallisieren als einfache, sollte nunmehr eine Zink-Natrium-Bisulfit-Lösung elektrolysiert werden. Dieser Gedanke lag deshalb nahe, weil erstens Natriumhydrosulfit leicht krystallisierbar zu sein scheint, und zwar unter Bedingungen, wie sie in der Einleitung der Arbeit angegeben sind. Und zweitens war es möglich, dass das Zinksulfit, was ziemlich schwer löslich ist, bei der Elektrolyse auskrystallisieren und auf diese Weise das Hydrosulfit mitreissen könne. Wie leicht das Zinksulfit auskrystallisiert, hatte man aus obigem Versuche in der Abscheidung der Zinksulfit-Kruste auf der Anoden-Oberfläche gesehen. Um eine möglichst grosse Konzentration zu haben, musste unverhältnismässig wenig Zink, umsomehr Natrium in der Lösung sein. Es wurde eine Lösung hergestellt, die enthielt 280 ccm Wasser, 94 gr $NaHSO_3$, 18 gr $ZnH_2(SO_3)_2$. Die Elektroden bestanden aus Zinkblech und waren nicht getrennt. Um wieder möglichst viele Zink-Jonen in der Lösung zu bekommen, wurde fortwährend SO_2 eingeleitet. Die Stromdichte betrug 2,5 A. pro qdcm. Die gewöhnlichen Erscheinungen traten ein; aber nach Verlauf von 2 A.-St. war auf dem Boden ein Niederschlag zu erkennen; endlich nach 4 A.-St. ein hoher Bodensatz und die ganze Flüssigkeit mit einer weissen amorphen Masse durchsetzt. Ausserdem hatte sich metallisches Zink abgeschieden.

Die unter Kohlensäure-Atmosphäre abfiltrierte, von

dem Zink-Niederschlag abgegossene Masse hatte nach dem Trocknen im Exsikkator eine schmutzig-weisse Färbung. Sie löste sich in Wasser unter Ausscheidung von freiem Schwefel. Um zu erkennen, ob die Schwefelabscheidung eine Folge des Lösens oder aber ob derselbe beigemengt war, wurden quantitative Bestimmungen gemacht. Bei drei Analysen ergab sich der Gesamtgehalt an Schwefel:

1. 84,3 %, 2. 53,7 %, 3. 39,1 %.

Diese Daten zeigen, dass die Masse freien Schwefel beigemengt enthielt. An den Elektroden hatten sich auch hier wieder Krusten von schwefligsaurem Salz gebildet. Der Gehalt der Masse an Hydrosulfit wurde an verschiedenen Proben von auf diese Weise hergestellter Substanz festgestellt. Zur Titration wurden 0,4 bis 0,8 gr auf 150 ccm ausgekochten Wassers, in dem die zur Neutralisation nötige Menge CaO sich befand, gelöst. Der Prozentgehalt wurde vergleichsweise auf $Na_2S_2O_4$ ausgerechnet; dazu war man um so mehr berechtigt, als man erkannte, dass das Salz bei der Probe mit $(NH_4)_2S$ unverhältnismässig wenig Zink enthielt. Wieder ein Beweis, wie leicht das Zinkhydrosulfit in Lösung bleibt.

Angewandte Substanz	Cu-Lsg. in ccm (1 ccm entsprach 0,00226 gr $Na_2S_2O_4$)	Die zur Entfärbung nötige Menge der neutralisierten Lsg. der Substanz in ccm	Prozentgehalt an $Na_2S_2O_4$
0,7038	10	21,4	22,5 %
0,5581	10	17,3	35,1 %
0,3848	5	17,4	25,4 %
0,6212	5	15,3	17,8 %

Die mittlere Ausbeute an festem Hydrosulfit war nach diesen vier Titrationen: 25,2 %. Das Gewicht des ganzen vom metallischen Zink abgeschlossenen Niederschlags, in dem also freier Schwefel, Natrium-Zink-Sulfit, Hydrosulfit sowie Thiosulfat sich befanden, betrug 14 gr. Hiervon wäre also der vierte Teil, nämlich 3,5 gr, als hydroschwefligsaures Salz aufzufassen. Die vier eingeleiteten A.-St. sollten theoretisch 13 gr $Na_2S_2O_4$ liefern; also die Stromausbeute hinsichtlich des festen Salzes 26,9 %. Ausserdem war in der abfiltrierten Lösung immer noch Hydrosulfit vorhanden, wie man schon an der roten Färbung erkannte, so dass sich die Stromausbeute etwas besser stellt. Man war zu der Annahme berechtigt, dass die Reduktion nicht nur auf Kosten des Stromes zu setzen ist, sondern dass auch das Zink seinerseits dazu beigetragen hat. Auch aus diesem Grunde war ein Diaphragma vermieden worden.

Da aber das an der Anode abgeschiedene Salz kein Hydrosulfit enthielt, war es nicht erforderlich, ohne Diaphragma zu arbeiten. Zunächst wurde ein Pergamentstrumpf verwandt, doch erwies sich dieser insofern ungünstig, als eine gut getränkte Tonzelle den Strom wesentlich besser leitete.

Die oben angegebene Lösung von Zn-Na-Bisulfit wurde nunmehr unter Anwendung einer Tonzelle elektrolysiert. Die Anode war ein Platinblech, die Kathode ein Zinkblech, das diesmal aber amalgamiert wurde. Hierdurch war es möglich, die Ausscheidung metallischen Zinks einzuschränken, da sich amalgamiertes Zink fast gar nicht löst. Um aber trotzdem eine möglichst hohe Konzentration dauernd zu erhalten, wurde der Anodenraum mit $ZnSO_4$ gefüllt, ferner SO_2 eingeleitet.

Bei der Elektrolyse von 100 ccm Flüssigkeit, enthaltend 33,5 gr $NaHSO_3$, 65 gr ZnH_2SO_3, und bei einer Stromdichte von 2,5 A. pro qdcm, war nach 1 A.-St. die ganze Flüssigkeit mit einer dicken Masse durchsetzt. Die-

selbe wog nach dem Trocknen 12 gr. Titrationsbestimmungen ergaben:

Angewandte Substanz	Cu-Lsg. in ccm (es entsprach 1 ccm — 0,0024 gr)	Die zur Entfärbung nötige Menge der gelösten Substanz in ccm	Prozentgehalt an $Na_2S_2O_4$
0,5253	10	26,3	26,6 %
0,6374	10	22,1	25,6 %
0,4995	10	29,2	24,7 %

Im Mittel also 25,6 %, d. h. nahezu der vierte Teil der ganzen Masse war Hydrosulfit. Das Gewicht der Masse betrug 11,2 gr; demnach enthielt sie 2,8 gr. Hydrosulfit. Nach 1 A.-St. hätte theoretisch vorhanden sein müssen an $Na_2S_2O_4$: 3,22 gr; demnach Stromausbeute 86,1 %. Bedenkt man, dass in der nicht niedergeschlagenen Flüssigkeit sich noch Hydrosulfit — wenn auch wenig — befand, so ist die Stromausbeute recht gut und entspricht den bei gelösten Hydrosulfiten gefundenen Daten. Ausserdem enthielt die Substanz auch Thiosulfat, was erkannt wurde durch Ansäuern der Lösung; nach allerdings geraumer Zeit war etwas Schwefel ausgeschieden. Freier Schwefel war in der Substanz nicht vorhanden und zwar wahrscheinlich wegen der Trennung der Elektroden, da namentlich an der Anode schon nach kurzer Elektrolyse Schwefelbildung erfolgt.

Bei der Anwendung eines wie oben angegebenen Gemisches war es vermöge der Satzabscheidung nur möglich, 1 A.-St. einzuleiten; es musste demnach für eine quantitative Ausbeute besser sein, in einer Konzentration zu arbeiten, die die Salzbildung erst später eintreten lässt. Dass man zur Verdünnung Wasser anwendet, ist natürlich

ausgeschlossen, dagegen erreicht man eine geringere Konzentration durch ein anderes Mischungsverhältnis von Zinksulfit und Natriumsulfit. Eine solche Lösung war z. B. 160 ccm Wasser, dazu 40 gr Na_2CO_2 und 11 gr $ZnCO_3$. Im übrigen wurde wie bei dem vorigen Versuche verfahren. Die Elektroden nicht getrennt; Anode: Platin.

Nahm man von obiger Mischung 80 ccm, so trat bei 2 A.-St. eine auffällige Salzabscheidung ein. Nach 2,5 A.-St. wurde der Strom unterbrochen. Auf dem Boden lag metallisches Zink, ein Beweis für den zu grossen Zinkgehalt der Lösung. Der Gehalt einiger Salzproben ergibt sich aus der Tabelle:

Die in 150 ccm gelöste Substanz	Cu-Lsg. 1 ccm entspr. 0,0024 gr $Na_2S_2O_4$	Die zur Entfärbung nötigen ccm	Prozent an $Na_2S_2O_4$	Mittel
0,5025	5	30,6	11,7 %	9,9 %
0,3885	5	43,1	10,7 %	
0,6460	5	38,5	7,2 %	

Die erhaltene Salzmenge wog 8 gr. Es sollten erhalten werden 8,05 gr $Na_2S_2O_4$. Ungefähr der 10. Teil der festen Masse war also Hydrosulfit, nämlich 0,8 gr. Somit beträgt die Stromausbeute 10 %.

Derselbe Versuch aber unter Anwendung einer Anodenzelle ergab folgendes:

Angewandte Substanz	Vorgelegte Cu-Lösung	Die zu 150 ccm gelösten zum Entfärben nötigen ccm	Prozent an $Na_2S_2O_4$	Mittel
0,8975	5	10,1	19,83 %	19,7 %
0,5112	5	16,2	21,2 %	
0,6243	5	15,9	18,1 %	

Die Gesamtmenge war 16 gr; der fünfte Teil sollte $Na_2S_2O_4$ sein; also 3,2 gr. Nach 2,4 A.-St. theoretische Ausbeute: 7,73 gr; demnach Stromausbeute 41,4 %. — Auf dem Boden lag viel metallisches Zink.

Um die Abscheidung des metallischen Zinks zu vermeiden, wurden Versuche mit weniger Zinksalz angestellt. Zugleich war dadurch die Möglichkeit gegeben, die Ausfällung zu verzögern und zwar möglichst bis zu 3 A.-St., einer Zeit, innerhalb der nach obigen Tabellen die beste Ausbeute geliefert wird.

Z. B. 100 ccm Wasser, 34 gr $NaHSO_3$, dazu 2 gr $ZnCO_3$; dabei war nach 1,3 A.-St. die Flüssigkeit mit der dicken Masse durchsetzt. — Ferner 100 ccm Wasser, 34 gr $NaHSO_3$, dazu 0,7 gr $ZnCO_3$. In dieser Konzentration wurde nach 2 A.-St. die Ausfällung vollendet. Schliesslich bei Anwendung von 100 ccm Wasser, 34 gr $NaHSO_3$, dazu 0,45 gr $ZnCO_3$ fand die Abscheidung noch später statt; es konnte nunmehr der Strom eingeleitet werden bis zu 3 A.-St. Metallisches Zink hatte sich nicht ausgeschieden.

Substanz in 150 ccm gelöst	Vorgelegte Cu-Lösung in ccm	Zur Entfärbung in ccm	Prozent an $Na_2S_2O_4$	Mittel
0,6902	5	13,1	19,9 %	
0,7211	5	15,1	16,6 %	19,5 %
0,7534	5	11,5	21,9 %	

Also ca. der fünfte Teil der Substanz bestand aus Hydrosulfit. Dieselbe wog 17 gr, also 3,4 gr $Na_2S_2O_4$; es sollten nach 3 A.-St. 9,66 gr, also Stromausbeute 35,2 %. Dieses Resultat, verglichen mit der Ausbeute bei gelösten Hydrosulfiten, ist ziemlich günstig.

Da die Versuche mit Zinkdoppelsalzen günstige Resultate ergeben hatten, wurde nunmehr eine Lösung von Natrium-Magnesium-Bisulfit elektrolysiert. — Eine Lösung von 13 gr $MgCO_3$ und 26 gr Na_2CO_3 (als Sulfite) auf 85 ccm Wasser ergab aber selbst nach 10 A.-St. keine Salzausscheidung.

Weiterhin wurde eine Lösung von $MnH_2(SO_3)_2$ behandelt. — Man kann von demselben ungefähr dieselbe Konzentration wie bei Magnesium erhalten; es lösen nämlich 60 ccm Wasser 11,8 gr $MnCO_3$. Eine solche Lösung elektrolysiert, ergab keine Salzabscheidung; ebenso wenig ein Gemisch mit Natriumbisulfit.

Es sei noch erwähnt, dass man bei der Darstellung der Hydrosulfitlösung in dem Falle den luftdichten Abschluss entbehren kann, dass man die Kathode möglichst tief, also weit von der Oberfläche anbringt; alsdann sinken nämlich die Schlieren herunter, ohne an die Oberfläche der Flüssigkeit zu gelangen.

Zusammenfassung.

Fassen wir die Resultate kurz zusammen. Es ist zur elektrolytischen Darstellung von Hydrosulfitlösungen vorteilhaft, in hoher Konzentration zu arbeiten, unter Benutzung eines Diaphragmas. Immerhin sind die erhaltenen Lösungen recht verdünnt und zwar derartig, dass es günstiger ist, sich der rein chemischen Methoden zu bedienen.

Hydrosulfit in fester Form zu erhalten, gelingt durch eine Natrium-Zink-Bisulfitlösung. Es darf aber nur wenig Zinksalz zugegen sein, da sonst schon nach 1 A.-St. eine feste Masse sich bildet und andererseits Zink metallisch ausfällt. Am vorteilhaftesten ist eine Kathodenflüssigkeit; hergestellt aus 100 ccm Wasser, 34 gr $NaHSO_3$, dazu 0,45 gr $ZnCO_3$ unter Einleiten von schwefliger Säure in die Kathodenflüssigkeit. Dabei fällt erst nach 3 A.-St. die

feste Masse vollständig aus; von derselben ist ca. der fünfte Teil Hydrosulfit.

Bei allen Versuchen ist Kühlung mit Wasser nötig. Hat man Eis zur Verfügung, so ist diese Kühlung bequemer; sie wurde namentlich benutzt bei der Darstellung fester Salze.

Die Angaben in dem Patent des Herrn Dr. Frank (D. R. P. 125207) haben sich als falsch erwiesen.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. K. Elbs, Vorstand des physikalisch-chemischen Instituts zu Giessen, ausgeführt.

Für die in liebenswürdiger Weise mir stets zu Teil gewordene Unterstützung spreche ich meinem hochverehrten Lehrer meinen Dank aus.

Lebenslauf.

Geboren am 3. Juni 1877 in Barmen, evangelisch, besuchte ich die dortige Oberrealschule von Ostern 1882 bis Ostern 1897. Daselbst erhielt ich das Maturitäts-Zeugnis. Seit Ostern 1897 besuchte ich die Universitäten Tübingen und München, und seit Herbst 1900 Giessen, woselbst ich vorliegende Arbeit ausführte. Von Herbst 1898 bis Herbst 1899 diente ich als Einjährig-Freiwilliger in Castel a. Rh.

Kurt Becker.